






Aqueous colloidal dispersion for use as anti-corrosive agent, in cosmetics, in catalysis, in polymer processing, in lubricants and in ceramics, is based on at least one lanthanide compound and complex forming agent





Publication number: FR2801299 (A1)
Publication date: 2001-05-25
Inventor(s): CHANE CHING JEAN YVES
Applicant(s): RHODIA TERRES RARES [FR]
Classification:
- **international:** C01B13/36; C01F17/00; C01B13/36; C01F17/00; (IPC1-7): C01F17/00; B01J13/00
- **European:** C01B13/36B; C01F17/00F; Y01N6/00
Application number: FR19990014728 19991123
Priority number(s): FR19990014728 19991123

Also published as:

 FR2801299 (B1)
 ZA200203981 (A)
 US7495033 (B1)
 TW539571 (B)
 NO20022425 (A)

more >>

Cited documents:

 EP0308311 (A1)
 US5545386 (A)
 EP0684072 (A2)
 EP0206870 (A1)
 EP0379814 (A1)

more >>

Abstract of FR 2801299 (A1)

The dispersion contains at least one lanthanide compound other than cerium, or at least two lanthanide compounds of which one can be cerium, and a complex forming agent of pK (co-logarithm of dissociation constant of complex formed by the complex forming agent and lanthanide cation) higher than 2.5 (preferably at least 3). Independent claims are also included for the following: (a) a dispersion containing a cerium compound and a complex forming agent of pK above 2.5 and average colloid particles size up to 6 nm (preferably 2-5 nm); (b) the preparation of the above dispersion by forming an aqueous mixture comprising at least one lanthanide salt, optionally a salt of a supplementary element, and a complex forming agent, adding a base to the obtained mixture, and heating mixture to produce a dispersion; (c) the use of the above dispersion on a substrate, as an anti-corrosion agent, in the preparation of polymer films, in cosmetic compositions, as a catalyst, especially a car post-combustion catalyst, in lubricants and in ceramics.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 801 299

②① N° d'enregistrement national : **99 14728**

⑤① Int Cl⁷ : C 01 F 17/00, B 01 J 13/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 23.11.99.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 25.05.01 Bulletin 01/21.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA TERRES RARES — FR.

⑦② Inventeur(s) : CHANE CHING JEAN YVES.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ DISPERSION COLLOIDALE AQUEUSE A BASE D'AU MOINS UN COMPOSE D'UN LANTHANIDE ET D'UN
COMPLEXANT, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION.

⑤⑦ L'invention concerne une dispersion colloïdale aqueu-
se à base d'au moins un composé d'un lanthanide et d'un
complexant présentant un pK (cologarithme de la constante
de dissociation du complexe formé par le complexant et le
cation lanthanide) supérieur à 2,5. Cette dispersion peut
comprendre, en outre, un composé d'au moins un élément
choisi parmi les groupes IVa, Va, VIa, VIIa, VIII, Ib et IIb de
la classification périodique.

Le procédé de préparation de la dispersion part d'un
mélange aqueux comprenant au moins un sel du lanthani-
de, un sel d'un élément précité le cas échéant, et le com-
plexant; on ajoute ensuite une base au mélange ainsi formé
et on chauffe le mélange, ce par quoi on obtient la disper-
sion.

La dispersion peut être utilisée sur un substrat comme
agent anticorrosion, dans une composition cosmétique, en
catalyse, dans la préparation de films de polymères, en lu-
brification ou dans les céramiques.

FR 2 801 299 - A1



DISPERSION COLLOÏDALE AQUEUSE A BASE D'AU MOINS
UN COMPOSE D'UN LANTHANIDE ET D'UN COMPLEXANT,
PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION

5

RHODIA TERRES RARES

La présente invention concerne une dispersion colloïdale aqueuse à base d'au
10 moins un composé d'un lanthanide et d'un complexant, son procédé de préparation et
son utilisation.

Les sols de cérium, tout particulièrement les sols de cérium tétravalent, sont bien
connus. Par ailleurs, les sols de lanthanides trivalents et notamment ceux de lanthane
et d'yttrium trivalents, peuvent présenter un grand intérêt par exemple pour des
15 applications en catalyse ou dans le domaine des luminophores. Cependant, dans ces
applications, on a besoin de sols constitués de particules fines (nanométriques). Or, il
est beaucoup plus difficile d'obtenir de tels sols avec des cations trivalents qu'avec des
cations tétravalents. On observe, dans le cas des premiers, des cinétiques rapides de
formation des particules ce qui entraîne des difficultés pour arrêter la polycondensation
20 minérale au stade de particules nanométriques.

L'objet de l'invention est de résoudre de telles difficultés et donc d'obtenir des sols
de lanthanides nanométriques.

Dans ce but, et selon un premier mode de réalisation, la dispersion colloïdale
aqueuse de l'invention est une dispersion d'au moins un composé d'un lanthanide autre
25 que le cérium ou d'au moins deux composés de lanthanide, l'un des lanthanides
pouvant être le cérium et elle est caractérisée en ce qu'elle comprend un complexant
présentant un pK (cologarithme de la constante de dissociation du complexe formé par
le complexant et le cation lanthanide) supérieur à 2,5.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, la dispersion colloïdale
30 aqueuse de l'invention est une dispersion d'un composé du cérium et elle est
caractérisée en ce qu'elle comprend un complexant présentant un pK (cologarithme de
la constante de dissociation du complexe formé par le complexant et le cation cérium)
supérieur à 2,5 et une taille moyenne des colloïdes d'au plus 6nm.

Les dispersions de l'invention peuvent comprendre en outre au moins un autre
35 élément choisi parmi les groupes IVa, Va, VIa, VIIa, VIII, Ib et IIb de la classification
périodique.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation des dispersions
précédentes qui est caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- on forme un mélange aqueux comprenant au moins un sel du lanthanide et le complexant;
- on ajoute une base au mélange ainsi formé;
- on chauffe le mélange, ce par quoi on obtient une dispersion.

5 D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

Par lanthanide, on entend dans la présente description les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

La classification périodique des éléments à laquelle il est fait référence est celle publiée dans le Supplément au Bulletin de la Société Chimique de France n° 1 (janvier 1966).

Par ailleurs, pour la suite de la description, l'expression dispersion colloïdale ou sol d'un composé d'un lanthanide ou d'un autre élément du type précité désigne tout système constitué de fines particules solides de dimensions colloïdales à base généralement d'oxyde et/ou d'oxyde hydraté (hydroxyde) du lanthanide ou, éventuellement, d'oxyde et/ou d'oxyde hydraté (hydroxyde) du lanthanide et de l'autre élément et, éventuellement aussi, du complexant, en suspension dans une phase liquide aqueuse, lesdites espèces pouvant en outre, éventuellement, contenir des quantités résiduelles d'ions liés ou adsorbés tels que par exemple des nitrates, des acétates, des citrates, des ammoniums ou du complexant sous forme ionisée. On notera que dans de telles dispersions, le lanthanide ou l'autre élément peut se trouver soit totalement sous la forme de colloïdes, soit simultanément sous la forme d'ions, d'ions complexés et sous la forme de colloïdes.

Le terme complexant désigne dans la présente description un composé ou une molécule pouvant établir une liaison covalente ou iono-covalente avec le cation lanthanide et/ou le cation de l'autre élément. Les complexants qui conviennent dans le cadre de la présente invention sont des complexants à constante de dissociation de complexes Ks élevées, le complexe considéré ici étant le complexe formé par le complexant et le cation lanthanide ou, le cas échéant, les complexes formés par le complexant et le lanthanide et le complexant et l'élément précité. A titre d'exemple pour l'équilibre donné ci-dessous :



35 dans lequel Ln désigne le lanthanide ou éventuellement un élément du type précité et l⁻ l'anion complexant;

la constante de dissociation de complexes Ks est donnée par la formule :

$$Ks = [Ln^{3+}] \times [l^{-}] / [(Ln, l)^{2+}]$$

Le pK est le cologarithme de Ks. Plus le complexe $(Ln, l)^{2+}$ est stable, plus la valeur de pK est élevée.

Les complexants qui conviennent dans le cadre de la présente invention sont ceux présentant un pK supérieur à 2,5, de préférence d'au moins 3.

5 Le complexant peut être notamment choisi parmi les acides-alcools ou les polyacides-alcools ou leurs sels. Comme exemple d'acide-alcool, on peut citer l'acide glycolique ou l'acide lactique. Comme polyacide-alcool, on peut mentionner l'acide malique et l'acide citrique.

10 Le complexant peut aussi être choisi parmi les acides aliphatiques aminés, de préférence les polyacides aliphatiques aminés, ou leurs sels. Comme exemple d'un tel complexant, on peut donner l'acide éthylène-diamino-tétracétique ou l'acide nitrilo-triacétique ou encore le sel de sodium de l'acide glutamique N, N diacétique de formule $(NaCOO^-)CH_2CH_2-CH(COONa)N(CH_2COO^-Na)_2$.

15 Comme autres complexants convenables, on peut utiliser les acides polyacryliques et leurs sels comme le polyacrylate de sodium, et plus particulièrement ceux dont la masse moléculaire en poids est comprise entre 2000 et 5000.

On notera enfin qu'un ou plusieurs complexants peuvent être présents dans la même dispersion.

20 Le taux de complexant exprimé en nombre de moles de complexant par rapport au nombre de moles de lanthanide peut varier notamment entre 0,1 et 1,5, plus particulièrement entre 0,5 et 1,5. Ce taux est déterminé par dosage chimique du carbone et du lanthanide des colloïdes récupérés après ultracentrifugation à 50000t/mn pendant 6 heures. Un tel taux s'applique à la somme des complexants si plusieurs complexants sont présents dans la dispersion.

25 Dans le cas du premier mode de réalisation, la dispersion de l'invention est à base soit d'un seul composé d'un lanthanide qui dans ce cas est autre que le cérium, soit d'au moins deux composés de lanthanide, l'un des lanthanides pouvant être le cérium.

30 Le second mode de réalisation concerne une dispersion d'un composé de cérium et, plus précisément, une dispersion ne comprenant, à titre de lanthanide, que du cérium. Cette dispersion comprend un complexant du même type que celui décrit pour le premier mode de réalisation.

Les dispersions de l'invention sont du type nanométrique. On entend par là des dispersions dont les colloïdes sont généralement d'une taille d'au plus 100nm, de préférence d'au plus 10nm.

35 Ainsi, dans le cas du second mode de réalisation, et à titre de variante particulière dans le cas du premier mode, les colloïdes des dispersions présentent une taille moyenne d'au plus 6nm. Cette taille moyenne peut être d'au plus 5nm plus particulièrement et peut être notamment comprise entre 2nm et 5nm.

Les diamètres précités sont déterminés par comptage photométrique à partir d'une analyse par METHR (Microscopie Electronique par Transmission à Haute Résolution), complétée si nécessaire par cryo-microscopie.

5 Outre leur faible taille, les colloïdes des dispersions de l'invention sont peu agrégés. Les analyses par cryo-microscopie électronique à transmission montrent un taux d'agrégats de colloïdes faible par exemple inférieur à 10% en nombre voire inférieur à 5% en nombre, c'est à dire que sur l'ensemble des objets que l'on observe au plus 10% sont constitués de plusieurs particules agrégées.

10 Les dispersions de l'invention peuvent présenter des valeurs de pH dans une gamme étendue, par exemple entre 5 et 10, plus particulièrement entre 7 et 9,5, ce qui permet de les utiliser notamment dans les applications où un pH voisin de la neutralité est requis.

15 D'autres modes de réalisation des dispersions de l'invention vont maintenant être décrits. Il est à noter ici que toutes les caractéristiques qui viennent d'être données plus haut s'appliquent aussi à ces modes.

Ainsi, les dispersions de l'invention peuvent comprendre des composés d'au moins deux lanthanides, par exemple il peut s'agir de dispersions à base d'yttrium et d'euporium ou encore à base d'yttrium et de terbium.

20 On peut aussi mentionner des dispersions à base d'au moins un composé d'un lanthanide et qui comprennent en outre un composé d'au moins un élément choisi parmi les groupes IVa, Va, VIa, VIIa, VIII, Ib et IIb de la classification périodique.

Dans le cas de la présence d'un élément précité, le rapport molaire lanthanide/(lanthanide+ autre élément) est d'au moins 50%.

25 Comme élément du groupe IVa, on peut citer plus particulièrement le titane et le zirconium.

A titre d'élément du groupe Va, on peut citer notamment le vanadium.

Le chrome et le molybdène peuvent être plus particulièrement choisis comme éléments du groupe VIa, et le manganèse pour le groupe VIIa.

30 Comme élément du groupe VIII, on peut citer plus particulièrement le fer, le cobalt et le nickel. Dans ce même groupe, on peut mentionner aussi les métaux précieux comme le platine, l'iridium, l'or, le ruthénium, le rhodium et le palladium.

Le cuivre, l'argent et le zinc peuvent être choisis pour les groupes Ib et IIb respectivement.

35 Ainsi, on peut mentionner comme dispersions selon ce dernier mode de réalisation, celles à base de lanthane et de fer, de cérium et de titane, de cérium et de fer. Dans le cas des métaux précieux, on peut donner comme exemple les dispersions à base de lanthane et de platine ou celles à base de lanthane et de palladium.

On notera ici que pour les dispersions selon les modes de réalisation qui viennent d'être décrits, c'est à dire à base d'au moins deux lanthanides ou d'au moins un lanthanide et d'au moins un élément des groupes précités de la classification périodique, le taux de complexant exprimé en nombre de moles de complexant par rapport au nombre total de moles de l'ensemble des lanthanides et des éléments précités peut varier dans les mêmes proportions que celles données plus haut.

Les concentrations des dispersions de l'invention sont d'au moins 20g/l, elles peuvent être supérieures à 100g/l, concentrations exprimées en concentration équivalente en oxyde de lanthanide ou oxyde de lanthanide et oxyde du ou des éléments précités. La concentration est déterminée après séchage et calcination sous air d'un volume donné de dispersion.

Le mode de préparation des dispersions va maintenant être décrit.

La première étape du procédé de préparation consiste à former un mélange aqueux comprenant un sel du lanthanide et le complexant. Ce mélange peut comprendre en outre au moins un sel d'un élément des groupes cités plus haut dans le cas de la préparation des dispersions à base d'au moins un de ces éléments. Il est possible aussi de préparer un premier mélange avec un sel du lanthanide et un premier complexant et un second mélange avec l'élément précité et le même complexant ou un complexant différent.

Comme sel de lanthanide, on utilise généralement un sel trivalent.

Les sels peuvent être des sels d'acides inorganiques ou organiques, par exemple du type sulfate, nitrate, chlorure ou acétate. On notera que le nitrate et l'acétate conviennent particulièrement bien. Comme sels de cérium, on peut utiliser plus particulièrement l'acétate de cérium III, le chlorure de cérium III ou le nitrate de cérium III ou de cérium IV ainsi que des mélanges de ces sels comme des mixtes acétate/chlorure.

Dans le mélange de départ, le taux de complexant peut être compris entre 0,25 et 2.

La deuxième étape du procédé consiste à basifier le mélange ou les mélanges préparés précédemment. On y ajoute donc une base. Comme base, on peut utiliser notamment les produits du type hydroxyde. On peut citer les hydroxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux et l'ammoniaque. On peut aussi utiliser les amines secondaires, tertiaires ou quaternaires. Toutefois, les amines et l'ammoniaque peuvent être préférés dans la mesure où ils diminuent les risques de pollution par les cations alcalins ou alcalino terreux.

L'ajout de la base se fait jusqu'à l'obtention d'un pH dont la valeur varie en fonction de la nature du lanthanide et de la nature et du taux de complexant. Notamment, le pH est d'autant plus faible que le taux de complexant est élevé. On

travaille généralement jusqu'à l'obtention d'un pH auquel on commence à observer la dissolution du précipité qui se forme dans la première partie de l'étape de basification. Dans le cas décrit plus haut et dans lequel on a préparé deux mélanges de départ, on réunit ces deux mélanges après basification et on ajuste le pH si nécessaire.

- 5 La troisième étape du procédé est un traitement thermique, aussi appelé thermohydrolyse, qui consiste à chauffer le mélange basifié obtenu à l'issue de l'étape précédente. La température de chauffage est d'au moins 60°C, de préférence d'au moins 100°C et elle peut aller jusqu'à la température critique du milieu réactionnel.

- 10 Ce traitement peut être conduit, selon les conditions de températures retenues, soit sous pression normale atmosphérique, soit sous pression telle que par exemple la pression de vapeur saturante correspondant à la température du traitement thermique. Lorsque la température de traitement est choisie supérieure à la température de reflux du mélange réactionnel (c'est à dire généralement supérieure à 100°C), on conduit alors l'opération en introduisant le mélange aqueux dans une enceinte close (réacteur
- 15 fermé plus couramment appelé autoclave), la pression nécessaire ne résultant alors que du seul chauffage du milieu réactionnel (pression autogène). Dans les conditions de températures données ci-dessus, et en milieux aqueux, on peut ainsi préciser, à titre illustratif, que la pression dans le réacteur fermé varie entre une valeur supérieure à 1 Bar (10^5 Pa) et 165 Bar ($165 \cdot 10^5$ Pa), de préférence entre 1 Bar ($5 \cdot 10^5$ Pa) et 20 Bar
- 20 ($100 \cdot 10^5$ Pa). Il est bien entendu également possible d'exercer une pression extérieure qui s'ajoute alors à celle consécutive au chauffage.

Le chauffage peut être conduit soit sous atmosphère d'air, soit sous atmosphère de gaz inerte, de préférence l'azote.

- 25 La durée du traitement n'est pas critique, et peut ainsi varier dans de larges limites, par exemple entre 1 et 48 heures, de préférence entre 2 et 24 heures.

A l'issue du traitement, on obtient une dispersion selon l'invention.

Selon une variante de l'invention, la dispersion obtenue peut être traitée par ultrafiltration. Ce traitement peut avoir lieu immédiatement après l'étape précédente ou ultérieurement.

- 30 L'ultrafiltration peut se faire sous air ou dans une atmosphère d'air et d'azote ou encore sous azote. L'atmosphère sous laquelle se déroulent ces opérations joue un rôle dans la transformation du lanthanide III en lanthanide IV dans le cas des dispersions contenant un lanthanide pouvant être tri ou tétravalent. Elle se fait de préférence avec une eau ajustée au pH de la dispersion. Elle peut permettre de concentrer la dispersion.

- 35 Les dispersions de l'invention peuvent être utilisées dans de nombreuses applications. On peut citer la catalyse notamment pour post combustion automobile, dans ce cas les dispersion sont utilisées dans la préparation de catalyseurs. Les dispersions peuvent aussi être employées pour la lubrification, dans les céramiques, la

fabrication de composés luminophores. Les dispersions peuvent aussi être mises en œuvre pour leurs propriétés anti-UV par exemple dans la préparation de films de polymères (du type acrylique ou polycarbonate par exemple) ou de compositions cosmétiques notamment dans la préparation de crèmes anti-UV. Elles peuvent être

5 utilisées enfin sur un substrat en tant qu'agents d'anticorrosion.

Des exemples vont maintenant être donnés.

EXEMPLE 1

Cet exemple concerne une dispersion colloïdale aqueuse de lanthane.

10 Dans un bécher, on additionne 105,9g de nitrate de lanthane à 2,36moles/kg (soit 0,25mole de La), puis 50g d'acide citrique ($M = 192g$), (soit 0,26moles d'acide citrique) et on complète à $500cm^3$ par de l'eau déminéralisée. Après mise sous agitation, la solution est à un pH de 0,63. On additionne ensuite à l'aide d'une pompe doseuse $131cm^3$ d'une solution d'ammoniaque 10,58M à une vitesse d'addition de 2ml/mn. Le

15 pH est alors de 9,0.

On autoclave le mélange à $125^{\circ}C$ ($P = 1,6$ bar) pendant 3h30 sous une agitation de 300tpm. Le produit présente un aspect laiteux. Après deux jours, le produit devient moins opaque.

Le lavage est réalisé par ultrafiltration (membrane de 3KD) avec passage d'un

20 volume d'eau égal à 1,5 fois le volume de dispersion initial (addition de $300cm^3$ d'eau pour $200cm^3$ de dispersion). Après ce lavage par ultrafiltration, on recueille $200cm^3$ de dispersion lavée, qui est dosée à 0,36 M en La.

Par cryo-microscopie électronique à transmission, on observe des colloïdes de taille de l'ordre de 3nm on n'observe pas de présence d'agréats.

25 La dispersion présente un pH de 9,0.

Cette dispersion est ultracentrifugée à 50000tpm pendant 6 heures. Par dosage chimique du culot en La et en C, le rapport molaire acide citrique/La au sein des colloïdes est évalué à 0,8.

EXEMPLE 2

Cet exemple concerne une dispersion colloïdale aqueuse d'yttrium.

Dans un bécher, on additionne 38,3g de nitrate d'yttrium à 382,7g/mole (soit 0,1mole de Y), puis 16g d'acide citrique ($M = 192g$), soit 0,08mole d'acide citrique et on complète à $200cm^3$ par de l'eau déminéralisée (soit un rapport mole d'acide

35 citrique/mole de Y de 0,83).

Après mise sous agitation d'une aliquote de 50 ml, on additionne ensuite à l'aide d'une pompe doseuse $9,8cm^3$ d'une solution d'ammoniaque 10,00 M. Le pH est alors de 8,3.

On autoclave le mélange à 120°C (P= 1,6 bar) pendant une nuit en bombe de Parr. Le produit obtenu présente un aspect colloïdal.

La dispersion présente un pH de 8,3.

Par cryo-microscopie électronique à transmission, on observe des colloïdes de
5 taille de l'ordre de 3nm.

Cette dispersion est ultracentrifugée à 50000t/mn pendant 6 heures. Pour une masse de dispersion colloïdale de 30,59 g , on recueille 3,49 g de colloïdes humides.

Par dosage chimique du culot en Y et en C, le rapport molaire acide citrique/Y au sein des colloïdes est évalué à 0,7.

10

EXEMPLE 3

Cet exemple concerne une dispersion colloïdale aqueuse mixte d'yttrium et d'euporium.

On additionne dans un bécher 40,66 g de nitrate d'yttrium à 382,7 g/mole , 47,46
15 g de nitrate d'euporium à 446,7 g/mole et 34 g d'acide citrique ($C_6H_8O_7$) et on complète à 425 cm par de l'eau déminéralisée. Le rapport molaire Y /Eu est égal à 1 /1 et le rapport acide citrique / (Y+Eu) est égal à 0,83/1. L'ensemble est mis sous agitation.

On ajuste alors, sous agitation, à température ambiante et à débit constant, le pH à la valeur de 7,8 par ajout de 81 ml de NH_4OH 10 M. On obtient environ 504 ml de
20 dispersion.

On place la dispersion dans un autoclave Buchi (agitation 200 tours /mn) mis à 120°C pendant 6 heures. Après repos à température ambiante pendant 2 jours, on recueille une dispersion colloïdale.

Par cryo-microscopie à transmission, on observe des colloïdes de taille de l'ordre
25 de 3 nm, individualisés.

Par ultracentrifugation à 50000t/mn durant 6 heures, pour une masse de dispersion colloïdale de 30,5 g, on recueille 4,1 g de colloïdes humides.

Le culot d'ultracentrifugation est dosés en Y et en Eu : le rapport molaire Y /Eu est égal à 1 /1,4.

30

EXEMPLE 4

Cet exemple concerne une dispersion colloïdale aqueuse à base de lanthane et de fer.

On incorpore 101 g de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ (soit 0,25 moles) et 105,94 g de $La(NO_3)_3$
35 à 2,36 mole/kg (soit 0,25 mole) dans un bécher. On se ramène à un volume de 715 cm par addition d'eau déminéralisée.

50 cm^3 de la solution précédemment préparée à 0,7 M en (La+Fe) sont additionnés dans un bécher dans lequel on a préalablement incorporé 6,1 g d'acide

citrique ($C_6H_8O_7$, H_2O) soit 0,029 moles d'acide citrique et un rapport acide citrique/métal de 0,83/1. L'ensemble est mis sous agitation .

On additionne sous agitation, à température ambiante, à débit contrôlé, une solution d'ammoniaque 10 M jusqu'à pH 6,3.

- 5 La dispersion obtenue est mise en autoclave en bombe de Parr une nuit à 120°C.
On recueille une dispersion colloïdale .

Par cryo-microscopie électronique à transmission, on observe des colloïdes parfaitement individualisés de taille d'environ 3 nm.

- 10 Après ultracentrifugation à 50000 t/ mn pendant 6 heures, on recueille un culot d'ultracentrifugation. Le dosage chimique du culot montre que les colloïdes présentent un rapport La/Fe de 1 en mole et un rapport acide citrique / (La+Fe) molaire de 0,65.

EXEMPLE 5

- 15 Cet exemple concerne aussi une dispersion colloïdale aqueuse à base de lanthane et de fer mais avec deux complexants.

- 20 On prépare une solution A de nitrate ferrique en présence d'un complexant qui est le sel de sodium de l'acide glutamique N, N diacétique d'appellation commerciale (Nervanid GBS 5) vendu par Rhodia. Ainsi, 20,2 g de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ sont incorporés dans un bécher, addition de 35,5 ml de solution de GBS à 1,41 M et on complète à 100 ml par de l'eau déminéralisée. Après mise sous agitation, le pH de la solution est de 3,88 et la solution est à 0,5 M en Fe et 0,5 M en complexant GBS. On additionne ensuite sous agitation à l'aide d'une pompe 3,97 ml d'une solution d'ammoniaque 10 M . Le pH de la dispersion est de 8,0.

- 25 On prépare une solution B de nitrate ferrique en présence de complexant citrate. Ainsi, 21,2 g de $La(NO_3)_3$ sont incorporés dans un bécher, on ajoute 9,6 g d'acide citrique et on complète à 100 ml par de l'eau déminéralisée. Après mise sous agitation, le pH de la solution est de 0,5. La solution est à 0,5 M en La et à 0,5 M en citrate. On additionne ensuite, sous agitation, à l'aide d'une pompe 18 ml d'une solution d'ammoniaque 10 M. Le pH de la dispersion est de 8,0.

- 30 On mélange sous agitation 50 ml de la solution A et 50 ml de la solution B. Le pH est de 6,4. On ajuste à pH 8,0 par 1,79 ml d'ammoniaque 10 M. Le milieu obtenu est autoclavé à 120°C une nuit.

La dispersion colloïdale obtenue est de couleur rouge noire.

- 35 Par ultracentrifugation à 50000 t/mn durant 6 heures, on recueille un culot. Par dosage chimique, on détermine un rapport La/Fe de 1/0,66 en moles pour les colloïdes.

Par cryo-microscopie électronique à transmission, on visualise des particules bien individualisées de diamètre d'environ 3 nm.

EXEMPLE 6

Cet exemple concentre une dispersion colloïdale aqueuse à base de lanthane et de palladium.

5 Dans un bécher, on dissout 33 g de sel $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ solide à 2,36 M/Kg et 15,62 g d'acide citrique jusqu'à un volume final de 156 cm^3 par de l'eau déminéralisée. Le pH est alors de 0,56. On additionne alors à température ambiante 49 cm^3 de NH_4OH concentrée 10,5 M pour obtenir un pH de 9.

10 On ajoute ensuite 30 cm^3 d'une solution de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ à 10% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ou 0,43 M en Pd. Le pH est alors de 6,17. Par addition de 29 cm^3 de NH_4OH , on obtient un pH de 9,0. On rajoute 103 g d'eau permutée. Le rapport atomique La/ Pd est égal à 1/0,16.

Cette solution est mise à l'étuve à 107°C en autoclave Buchi fermé durant 6 heures; on obtient une dispersion. On laisse évoluer la dispersion 2 jours vers une solution colloïdale d'aspect limpide à l'œil à température ambiante avant ultrafiltration.

15 345 ml de la solution colloïdale ainsi préparées sont mises à ultrafiltrer dans une cellule d'ultrafiltration équipée d'une membrane de 3KD, sous une pression de 3 bars. La solution est lavée à l'aide d'un volume global de 450 cm^3 d'eau déminéralisée. L'ultrafiltration est effectuée jusqu'à un volume de solution colloïdale final de 175 cm^3 . Le dosage de la solution colloïdale indique des concentrations en La de 0,245 M et de 0,015 M en Pd.

20 4 g de solution colloïdale ultrafiltrée sont mis à centrifuger à 50000 t / mn durant 6 heures.

Par cryo-microscopie électronique à transmission, on visualise des particules bien individualisées de diamètre d'environ 3 nm.

25 Le rapport atomique La/Pd déterminé dans les colloïdes par dosage chimique des colloïdes récupérés par ultracentrifugation est La/Pd = 1/0,06.

EXEMPLE 7

Cet exemple concerne une dispersion de cérium.

30 On incorpore dans un bécher 34,9 g d'acétate de cérium (III) à 49,29% en CeO_2 , 28,8 g d'acide citrique et 200 g d'eau déminéralisée. L'ensemble est mis sous agitation. Le rapport molaire acide citrique/cérium est 1,5/1. Le volume de la solution finale est de 235 cm^3 .

On additionne à 0,3 ml/mn une solution d'ammoniaque concentrée 10,4 M jusqu'à obtenir un pH de 7,5.

35 La dispersion est autoclavée à 120°C pendant une nuit. On obtient une dispersion colloïdale.

Après refroidissement d'environ 3 heures, la dispersion est lavée par de l'eau déminéralisée et concentrée par ultrafiltration sur une membrane de 3 KD. Une

évolution de la coloration est observée lors du lavage . 120 ml de dispersion sont ainsi lavés par 6 fois leur volume d'eau . On recueille en fin de lavage 60 ml.

Par ultracentrifugation à 50000 t/ mn pendant 6 heures, on recueille un culot confirmant l'aspect colloïdal de la dispersion.

- 5 Par cryo- microscopie électronique à transmission, on visualise des particules bien individualisées de diamètre d'environ 3 nm.

REVENDICATIONS

- 5 1- Dispersion colloïdale aqueuse d'au moins un composé d'un lanthanide autre que le cérium ou d'au moins deux composés de lanthanide, l'un des lanthanides pouvant être le cérium, caractérisée en ce qu'elle comprend un complexant présentant un pK (cologarithme de la constante de dissociation du complexe formé par le complexant et le cation lanthanide) supérieur à 2,5.
- 10 2- Dispersion colloïdale aqueuse d'un composé du cérium, caractérisée en ce qu'elle comprend un complexant présentant un pK (cologarithme de la constante de dissociation du complexe formé par le complexant et le cation cérium) supérieur à 2,5 et une taille moyenne des colloïdes d'au plus 6nm.
- 15 3- Dispersion selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les particules colloïdales présentent une taille moyenne comprise entre 2 et 5nm.
- 20 4- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le complexant est choisi parmi les acides- ou polyacides-alcools, les acides aliphatiques aminés, les acides polyacryliques ou les sels de ceux-ci.
- 5- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente un pH compris entre 5 et 10.
- 25 6- - Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un complexant présentant un pK d'au moins 3.
- 30 7- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un composé d'au moins un élément supplémentaire choisi parmi les groupes IVa, Va, VIa, VIIa, VIII, Ib et IIb de la classification périodique.
- 35 8- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le taux de complexant exprimé en nombre de moles de complexant par rapport au nombre de moles de lanthanide est, éventuellement, de moles d'élément supplémentaire précité, est compris entre 0,1 et 1,5
- 9- Procédé de préparation d'une dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- on forme un mélange aqueux comprenant au moins un sel du lanthanide, un sel d'un élément supplémentaire précité le cas échéant, et le complexant;
- on ajoute une base au mélange ainsi formé;
- on chauffe le mélange, ce par quoi on obtient la dispersion.

5

10- Procédé de préparation d'une dispersion comprenant un élément supplémentaire précité selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- on forme un premier mélange avec un sel du lanthanide et un premier complexant et un second mélange avec un élément supplémentaire précité et le même complexant ou un complexant différent;

10

- on ajoute une base à chacun des mélanges ainsi formés;
- on réunit les deux mélanges;
- on chauffe les deux mélanges réunis, ce par quoi on obtient la dispersion.

15

11- Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce qu'on chauffe à une température d'au moins 60°C, de préférence d'au moins 100°C.

12- Procédé selon l'une des revendications 9, 10 ou 11, caractérisé en ce qu'on soumet la dispersion obtenue à l'issue de l'étape de chauffage à un traitement d'ultrafiltration.

20

13- Utilisation d'une dispersion du type selon l'une des revendications 1 à 8 ou du type obtenu par le procédé selon l'une des revendications 9 à 12, sur un substrat comme agent anticorrosion, dans la préparation de films de polymères, dans une composition cosmétique, en catalyse notamment pour post combustion automobile, en lubrification ou dans les céramiques.

25



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2801299

N° d'enregistrement
nationalFA 583473
FR 9914728

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 0 308 311 A (RHONE POULENC CHIMIE) 22 mars 1989 (1989-03-22) * revendications 20-30 *	1-3,5,6, 8	C01F17/00 B01J13/00
Y	---	7,13	
X	US 5 545 386 A (KANEYOSHI MASAMI ET AL) 13 août 1996 (1996-08-13) * colonne 3, ligne 28 - ligne 34; revendications *	1-6,8-12	
Y	---	7	
Y	EP 0 684 072 A (RHONE POULENC CHIMIE) 29 novembre 1995 (1995-11-29) * le document en entier *	7	
Y	EP 0 206 870 A (RHONE POULENC SPEC CHIM) 30 décembre 1986 (1986-12-30) * le document en entier *	13	
A	EP 0 379 814 A (RHONE POULENC CHIMIE) 1 août 1990 (1990-08-01) * le document en entier *	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
A	EP 0 304 369 A (RHONE POULENC CHIMIE) 22 février 1989 (1989-02-22) * le document en entier *	1-4,6,8	C01F C01B
A	EP 0 253 552 A (CORNING GLASS WORKS) 20 janvier 1988 (1988-01-20) * page 3, ligne 31 - page 4, ligne 16; revendications 8,9 *	1,4-6,9	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 août 2000		Zalm, W	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)